

# OBTENCION Y ESTUDIO DE FIBRAS DE CARBÓN DE MÓDULO MEDIO A PARTIR DE FIBRAS DE POLIACRINOLITRILO (PAN)

**A.-Ortiz-Fernández, H.-Carrillo-Escalante, F. Hernández-Sánchez. A.-Valadez-González**

*Centro de Investigación Científica de Yucatán A. C., Unidad de Materiales  
Calle 43 No. 130, Colonia Chuburná de Hidalgo. C.P. 97200,  
Mérida, Yucatán, México. [hsf@cicy.mx](mailto:hsf@cicy.mx)*

## INTRODUCCIÓN

La fibra de carbón ha tomado mucho interés desde hace varias décadas, debido a que sus propiedades mecánicas son mayores a otros tipos de fibra, polimérica y de vidrio. La ventaja fundamental es su bajo peso, siendo tres veces menor comparada con el acero. Por este motivo, su principal utilización se ha dado en la fabricación de materiales compuestos, cuya aplicación esta relacionada a la industria aeroespacial, automovilística, entre otros. Uno de los principales problemas que presenta, se debe a que sus procesos de obtención son caros. Las fibras de carbón se encuentran a disposición comercial en tres tipos: módulo bajo, módulo medio y módulo alto, los cuales dependen de las condiciones de procesamiento. Del que más se ha escrito, es sobre la obtención de fibras de carbón de módulo medio, pero lo publicado en la literatura es completamente general, pues aunque se dan intervalos de temperatura y tiempos de residencia, estos no son aplicables para todos los precursores, ya que dependiendo del precursor (PAN, alquitrán, rayón y gases carbonosos) y del método de obtención de estos (hilado en fundido, hilado en seco, hilado húmedo, etc.), será el manejo tanto de temperaturas como de tiempos de residencia. Las condiciones de procesamiento (temperatura, tiempo de residencia y atmósfera), se verán altamente reflejadas en las propiedades mecánicas de la fibra de carbón final. Por otro lado, el principal motivo de este proyecto, fue la solicitud de una

empresa interesada en desarrollar la técnica para la elaboración de fibra de carbón utilizando como precursor sus fibras de PAN. Por lo tanto, la tesis consiste en encontrar las temperaturas y tiempos de residencia pertinentes, tanto para la etapa de estabilización como carbonización. En particular, para este tipo de precursor, la etapa de estabilización es la más crítica debido a las reacciones que tienen lugar durante la conversión del PAN a fibras de carbón.

## ANTECEDENTES

### FIBRA DE CARBÓN

Las fibras de carbón se conocen desde hace un siglo, cuando Edison usó por primera vez este material como filamento para lámparas incandescentes. Las fibras de carbón modernas fueron desarrolladas por Shindo cuando pirolizó las fibras de Poliacrilonitrilo. Posteriormente, Watt y colaboradores [1], desarrollaron las fibras comercialmente.

Hoy en día la fibra de carbón es ampliamente usada en aplicaciones de alto rendimiento, justificando su alto costo. Dependiendo del método de manufactura, la rigidez o el módulo de Young puede variar desde valores similares al del vidrio hasta valores superiores al del acero. La fibra resultante es fuerte como el acero, ligera como el aluminio y rígida como el titanio. Las propiedades de las fibras de carbón, dependen grandemente de la calidad del material precursor [2].

Las fibras de carbón pueden ser clasificadas como sigue:

- De acuerdo a la fibra precursora o al material de que están hechas, entre las más usuales se encuentran;
    1. Basadas en Poliacrilonitrilo.
    2. Basadas en alquitrán (**PITCH**).
    3. Basadas en **Rayón**.
    4. Basadas en **gases carbonosos**.
  - Al tratamiento térmico final [3-4];
- Tipo I.-** Tratamiento a altas temperaturas  $\geq 2000^{\circ}\text{C}$  y son reconocidos por ser fibras con alto módulo.
- Tipo II.-** Tratamiento térmico por encima de los  $1500^{\circ}\text{C}$  y son conocidas por tener esfuerzos altos.
- Tipo III.-** Tratamientos térmico bajo  $<1300^{\circ}\text{C}$ , fibras con módulo y esfuerzo medio.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### MATERIAL.

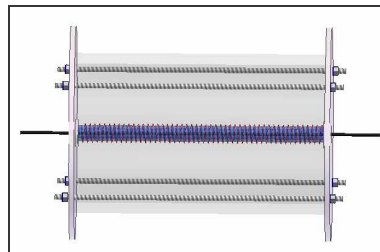
Se utilizaron fibras de PAN donadas por la compañía CYDSA, para obtener fibras de carbón de módulo medio. El cordón de fibras de PAN consistía en un mechón de aproximadamente 330,000 filamentos.

### EQUIPO.

La etapa de estabilización y carbonización de las fibras de PAN, se llevó a cabo en un horno eléctrico tubular desarrollado en la unidad de materiales para este proyecto (**Figura 1**), en cuya parte central contiene una resistencia eléctrica enrollada alrededor de un cilindro cerámico y, envolviendo a éste cilindro cerámico, se encuentra un material térmicamente aislante (Berneculite<sup>TM</sup>).

Para controlar la temperatura en el interior del horno, se utilizaron dos reóstatos para tal fin. Colocando un termopar acoplado a un multímetro, dentro del horno (**Figura 2**).

La **figura 3**, muestra los termogramas para los diferentes tratamientos. Se observa una disminución



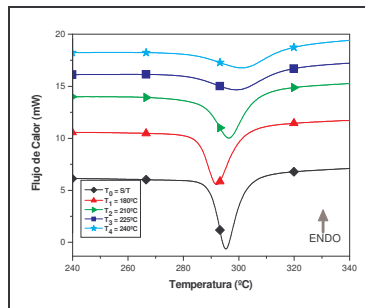
**Figura 1.-** Horno utilizado para la estabilización y carbonización de las fibras.



**Figura 2.-** Controles para la temperatura (reóstatos y multímetro).

## RESULTADOS: ETAPA DE ESTABILIZACIÓN

### DSC



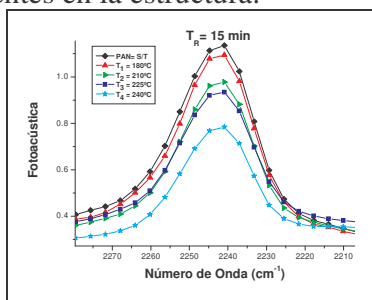
**Figura 3.-** Termograma de cristalización.

de la cristalinidad del PAN, esto se debe a la ciclización de los grupos ciano presentes en la estructura. Al aumentar la temperatura, aumentamos la energía cinética de las moléculas obligando a estas a cambiar su conformación de un estado lineal a un estado ordenado.

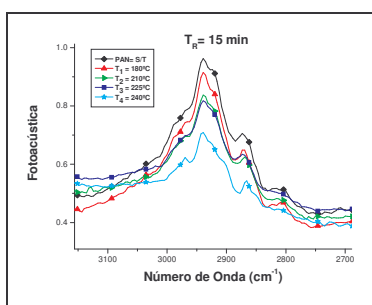
### FTIR-PAS

En la **figura 4**, se observa que conforme se aumenta la temperatura de

estabilización de 180°C a 240°C, hay una disminución en la intensidad de los picos correspondientes a un número de onda de 2240  $\text{cm}^{-1}$ , el cual es representativo del movimiento vibracional de las moléculas que constituyen a los grupos ciano, presentes en la estructura.



**Figura 4.-** Banda característica de los grupos ciano.



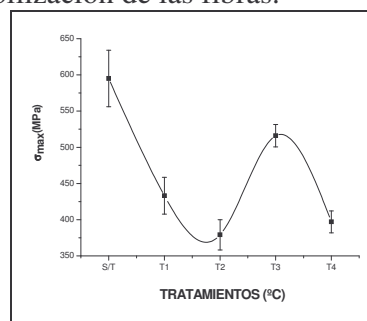
**Figura 5.-** Banda característica a la pérdida de átomos de hidrógeno debido a la deshidrogenación.

Estos cambios en las bandas de absorción coinciden con lo obtenido por Zhang y colaboradores <sup>(5)</sup>. Esto indica una mayor convolución de los grupos ciano para formar los anillos característicos de una estructura en escalera. Durante la estabilización, los enlaces triples enlaces ciano en las fibras de PAN son convertidas en dobles enlaces Carbono-Nitrógeno ( $\text{C}=\text{N}$ ), para formar el denominado polímero en escalera. En la **figura 5**, se observa un pico a 2940  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde al triplete de metilenos por estiramiento, característico a la deshidrogenación <sup>(34)</sup>. Como se puede

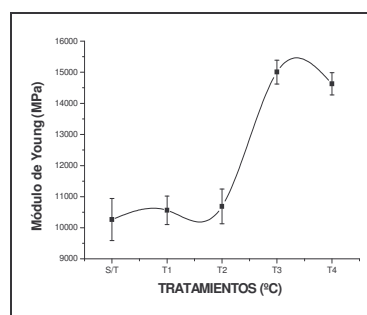
apreciar, existe una marcada disminución en el pico a 2940  $\text{cm}^{-1}$ , indicando que con el transcurso del tiempo de residencia de la fibra a una temperatura dada, existe un aumento en la pérdida de átomos de hidrógenos en la estructura de la fibra de PAN.

## PRUEBAS MECÁNICAS.

En las **figuras 6 y 7**, se muestra la relación que existe entre el esfuerzo bajo tensión y módulo elástico con respecto a la temperatura de estabilización de las fibras.



**Figura 6.-** Esfuerzos a tensión de las fibras estabilizadas.



**Figura 7.-** Módulo elástico de las fibras estabilizadas.

En la figura de esfuerzo, se puede observar que el resultado de la oxidación en las fibras debido a la pirólisis, presenta una disminución en el esfuerzo a tensión final a  $T_4$  (240°C) comparado con la que no tiene tratamiento térmico. Esto se debe a la degradación de las fibras y al reacomodo de las moléculas durante su oxidación, al eliminarse los triples enlaces del grupo funcional ciano y al

arreglo molecular de las cadenas, para iniciar la formación de los anillos aromáticos.

Con respecto al módulo, la disminución del esfuerzo a tensión, generalmente se atribuye a que las reacciones químicas que tienen lugar durante la estabilización que inducen la disminución de la “energía cohesiva o de adhesión” entre las cadenas moleculares y la disminución de los grupos ciano. En este caso el cambio del módulo de las fibras de PAN, sucede por otras causas. Con el incremento del orden morfológico y el nivel de orientación durante la etapa de estabilización, el módulo se incrementa, debido a que el reacomodo de las cadenas moleculares hace más rígida la estructura del PAN.

### ETAPA DE CARBONIZACIÓN FTIR-PAS

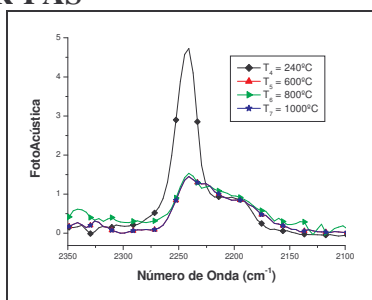


Figura 8.- Banda característica a los grupos ciano.

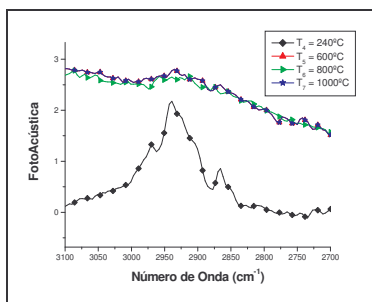


Figura 9.- Banda característica a la deshidrogenación.

En la **figura 8**, se observa una marcada disminución del pico de absorción correspondiente a los grupos ciano,

mostrando enlaces residuales de los grupos nitrilo en la estructura. Estos grupos residuales son los que se encuentran presentes en los extremos de la cadena carbonada del PAN. En la **figura 9**, se observa la banda característica a la absorción de los grupos metilenos debido a la deshidrogenación, confirmando la ausencia de enlaces C-H en la estructura.

### PRUEBAS MECÁNICAS.

En las **figuras 10 y 11**, se muestra el comportamiento obtenido para las fibras carbonizadas tanto para la resistencia a la tensión como para el módulo elástico, respectivamente. Ambas propiedades aumentan durante la carbonización.

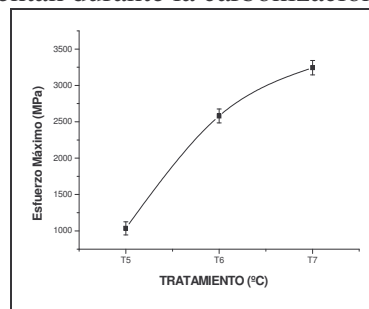
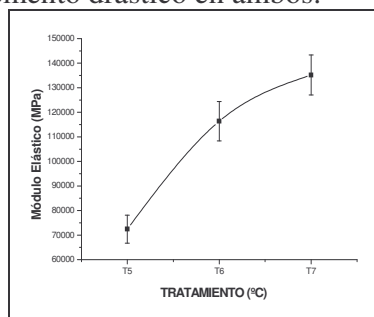


Figura 10.- Esfuerzo máximo para las fibras carbonizadas.

Por ejemplo, para el caso de la resistencia a tensión observamos que para una temperatura de 600°C obtenemos un esfuerzo de 1,035 MPa, para la de 800°C un esfuerzo de 2,580 MPa y para la de 1000°C tenemos 3,243 MPa.

La misma tendencia se puede apreciar para el módulo elástico. Para la temperatura de 600°C tenemos un módulo de 72,429.6 MPa, para la de 800°C un módulo de 116,378.1 MPa y para la de 1000°C tenemos un módulo de 135,149.6 MPa.

Podemos decir, que tanto para el esfuerzo como para el módulo existe un incremento drástico en ambos.



**Figura 11.-** Módulo Elástico para las fibras carbonizadas.

Esto se debe al mayor arreglo morfológico en las cadenas del PAN durante la carbonización, dado por el incremento de tamaño y orientación de los cristales.

### CONCLUSIONES

Las fibras de carbón obtenidas en este trabajo, presentaron diámetros mayores a los reportados para las fibras de carbón de módulo medio. Sus propiedades mecánicas fueron ligeramente inferiores a las reportadas para fibras de carbón de módulo medio, pero más alta respecto a la fibra precursora. Se observó que las propiedades mecánicas de las fibras estabilizadas decrecía, debido a la ruptura de enlaces en la cadena principal del polímero por efecto de la temperatura y del medio oxidante, pero al llevar a las fibras a temperaturas superiores (etapa de carbonización), ésta se volvía más rígida, por lo que sus propiedades mecánicas mejoraron. Por otro lado, aunque el FTIR no mostró las bandas características a los hidrógenos y a los grupos ciano durante la etapa de carbonización, es importante saber que durante esta etapa las cadenas que principalmente están involucradas en el reordenamiento de las capas planares se dan en el núcleo de las fibras. Por lo

tanto, debido a que en el modo de FTIR fotoacústica es esencialmente una técnica superficial, para conocer la composición química en el interior de la fibra se tendría que utilizar otro modalidad del FTIR como reflectancia total atenuada (ATR). El análisis elemental realizado a las fibras estabilizadas y carbonizadas, mostró un aumento en el porcentaje de contenido de Carbón y una disminución de átomos de Nitrógeno.

Con base en los resultados obtenidos, se puede decir que para la obtención de fibras de carbón con buenas propiedades mecánicas, es necesario tener en cuenta el tiempo de residencia, así como la temperatura de carbonización final.

En base a los incisos anteriores, podemos concluir que con la técnica y el equipo desarrollado, es factible obtener fibras de módulo medio con buenas propiedades mecánicas.

### REFERENCIAS

1. **Tse-Hao Ko.** *Influence of continuous stabilization on the physical properties and microstructure of PAN-Based carbon fibers.* Journal of Applied Polymer Science, Vol. 42, 1949-1957 (1991).
2. **Jinn-Shy Tsai y Chuang-Hua Lin.** *The effect of molecular weight on the cross section and properties of polyacrylonitrile precursor and resulting carbon fiber.* Journal of Applied Polymer Science, Vol. 42, 3045-3050 (1991).
3. **Tse-Hao Ko.** *The influence of pyrolysis on physical properties and microstructure of modified PAN fibers during carbonization.* Journal of Applied Polymer Science, Vol. 43, 589-600 (1991).
4. **Elzbieta P. y Paul G. Rouxhet.** *Bulk and surface chemical functionalities of type III PAN-based carbon fibers.* Carbon, Vol. 41, 1905-1915 (2003).